

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-243614

(43)Date of publication of application : 21.09.1993

(51)Int.Cl.

H01L 33/00

H01S 3/18

(21)Application number : 04-045809

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 03.03.1992

(72)Inventor : HOSOBANE HIROYUKI

SUYAMA NAOHIRO

YOSHIDA TOMOHIKO

KANEIWA SHINJI

KONDO MASAFUMI

HATA TOSHIO

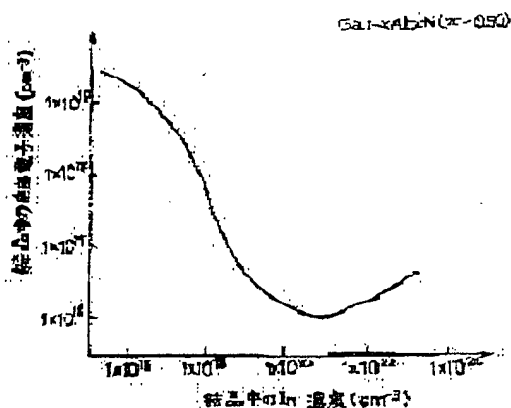
OBAYASHI TAKESHI

## (54) METHOD OF GROWING COMPOUND SEMICONDUCTOR, ITS LIGHT-EMITTING DEVICE, AND THE MANUFACTURE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method of growing a compound semiconductor, which ensures a compound semiconductor having a good crystallinity and a low resistivity, and to provide a light-emitting device of the compound semiconductor which has good electric and optical characteristics by utilizing the method for growing the compound semiconductor, in addition to the manufacture of the light-emitting device.

CONSTITUTION: A  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  layer ( $0 < x, y < 1$ ) is formed by adding a group III element, e.g. In, having a larger atomic radius than Ga and Al and compression distortion is given to a crystal to be formed, and it is made possible to reduce expansion distortion in the crystal caused by a nitrogen vacancy hole. As a result, concentration of free electrons in the crystal, as shown in the graph, is reduced, and a compound semiconductor which has a good crystallinity with few lattice defects.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3251046

[Date of registration]

16.11.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

AN

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-243614

(43) 公開日 平成5年(1993)9月21日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 33/00	C	8934-4M		
	A	8934-4M		
H 0 1 S 3/18		9170-4M		

審査請求 未請求 請求項の数10(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平4-45809

(22) 出願日 平成4年(1992)3月3日

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 細羽 弘之

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72) 発明者 須山 尚宏

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72) 発明者 ▲吉▼田 智彦

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 山本 秀策

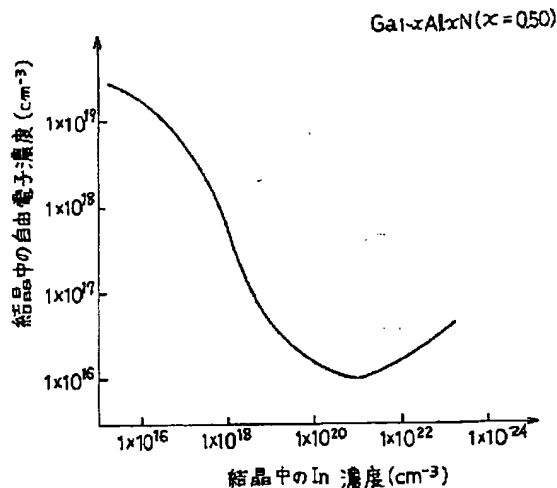
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化合物半導体の成長方法、化合物半導体発光素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 結晶性が良好で抵抗率の低い化合物半導体を得られる化合物半導体の成長方法、及びこの成長方法を利用した、電気的及び光学的特性が良好な化合物半導体発光素子及びその製造方法を提供する。

【構成】 原子半径がGa及びAlよりも大きいIII族元素、例えばInを添加してGa<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N層(0 ≤ x ≤ 1)を形成することにより、形成される結晶に圧縮性歪を与え、窒素空孔に起因する結晶中の拡張性歪を緩和することができる。その結果、図1に示すように結晶中の自由電子濃度が減少し、格子欠陥の少ない結晶性の良好な化合物半導体を得られる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 成長装置内で  $Ga_{1-x}Al_xN$  層 ( $0 \leq x \leq 1$ ) を成長させる化合物半導体の成長方法において、  
該  $Ga_{1-x}Al_xN$  層に、原子半径が Ga 及び Al よりも大きい III 族元素を  $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  から  $7 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$  までの濃度範囲だけ添加する工程を含む化合物半導体の成長方法。

【請求項2】 前記  $Ga_{1-x}Al_xN$  層を成長する際に、ドナー不純物をドーピングする、請求項1記載の化合物半導体の成長方法。

【請求項3】 前記  $Ga_{1-x}Al_xN$  層を成長する際に、アクセプター不純物をドーピングする、請求項1記載の化合物半導体の成長方法。

【請求項4】 成長装置内で  $In_xGa_{1-x-y}Al_yN$  層 ( $0 \leq x, y \leq 1$ ) を成長させる化合物半導体の成長方法において、

該  $In_xGa_{1-x-y}Al_yN$  層に、原子半径が N よりも大きい V 族元素を  $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  から  $1 \times 10^{23} \text{cm}^{-3}$  までの濃度範囲だけ添加する工程を含む化合物半導体の成長方法。

【請求項5】 前記  $In_xGa_{1-x-y}Al_yN$  層を成長する際に、ドナー不純物をドーピングする、請求項4記載の化合物半導体の成長方法。

【請求項6】 前記  $In_xGa_{1-x-y}Al_yN$  層を成長する際に、アクセプター不純物をドーピングする、請求項4記載の化合物半導体の成長方法。

【請求項7】 原子半径が N よりも大きい V 族元素を  $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  から  $1 \times 10^{23} \text{cm}^{-3}$  までの濃度範囲だけ添加して、成長装置内で  $In_xGa_{1-x-y}Al_yN$  層 ( $0 \leq x, y \leq 1$ ) を成長させる工程と、

該  $In_xGa_{1-x-y}Al_yN$  層を利用して PN 接合を形成する工程とを含む化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項8】 原子半径が N よりも大きい V 族元素を  $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  から  $1 \times 10^{23} \text{cm}^{-3}$  までの濃度範囲だけ添加し、同時にドナー不純物をドーピングして、成長装置内で  $In_xGa_{1-x-y}Al_yN$  層 ( $0 \leq x, y \leq 1$ ) を成長させる工程と、

該  $In_xGa_{1-x-y}Al_yN$  層を利用して PN 接合を形成する工程とを含む化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項9】 原子半径が N よりも大きい V 族元素を  $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  から  $1 \times 10^{23} \text{cm}^{-3}$  までの濃度範囲だけ添加し、同時にアクセプター不純物をドーピングして、成長装置内で  $In_xGa_{1-x-y}Al_yN$  層 ( $0 \leq x, y \leq 1$ ) を成長させる工程と、

該  $In_xGa_{1-x-y}Al_yN$  層を利用して PN 接合を形成する工程とを含む化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項10】 請求項7～請求項9記載のいずれかの方法で製造された化合物半導体発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

2

【産業上の利用分野】 本発明は、 $Ga_{1-x}Al_xN$  層 ( $0 \leq x \leq 1$ ) 又は  $In_xGa_{1-x-y}Al_yN$  層 ( $0 \leq x, y \leq 1$ ) を気相成長させる化合物半導体の成長方法に関し、より詳しくは結晶性が良好で抵抗率の低い化合物半導体の成長方法、並びにこの成長方法を応用した化合物半導体発光素子及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 GaN (窒化ガリウム) は III 族元素であるガリウム及び V 族元素である窒素から構成される化合物半導体であり、直接遷移型バンド構造を有する。従って、該化合物半導体を利用して、伝導帯一価電子帯間遷移による紫外発光素子であって、室温で 3.39 eV 程度の禁制帯幅及び 366 nm 程度のピーク波長を有する紫外発光素子を製造できることが期待されている。

【0003】 しかし、発光ダイオード及び半導体レーザなどの発光素子を得るには P 型結晶と N 型結晶とを隣合わせにしたいわゆる PN 接合が必要であるが、従来は GaN からなる P 型結晶を製造することは困難であった。その理由は、GaN は禁制帯幅が大きい、本来は室温では絶縁体となるはずだが、従来の工程で GaN を製造すると、不純物をドーピングしない結晶 (アンドープ結晶) でも常に N 型結晶となり、しかもその自由電子濃度は  $10^{19} \text{cm}^{-3}$  以上と極めて高くなるからである。これは格子欠陥、特に窒素空孔がドナーとして働くためと考えられている。

【0004】 また、P 形結晶を得るために、Mg 等のアクセプター不純物をドーピングして  $Ga_{1-x}Al_xN$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 層を形成しても、Mg が不活性化された抵抗率の高い結晶になってしまう。この原因についても格子欠陥が考えられる。すなわち、 $Ga_{1-x}Al_xN$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 結晶を形成する際に、V 族元素である窒素の空孔が発生し、該結晶の格子中に拡張性の歪が与えられ、この拡張性の歪のために、ドーピングされたアクセプター不純物は Ga 及び Al の格子位置に入り難くなり、そのため不活性化されてしまうからである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 このような問題を解決する改善方法として、例えば Japanese Journal of Applied Physics 28(1989)p2112-p2114 に開示された方法がある。それは、電子線照射によりアクセプター不純物を活性化する方法であって、Mg をドーブした GaN のフィルムに電子線を照射することによって P 型結晶を得たと報告しているが、その抵抗率は  $35 \Omega \cdot \text{cm}$ 、ホール濃度は  $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  と依然として高抵抗、低キャリア濃度である。この P 型結晶を用いて製造された発光ダイオード (LED) 素子は、紫外領域で発光しているが効率が悪く、電気的特性の改善が今後の課題となっている。

【0006】 このように従来の技術では、良好な PN 接合を実現できるような良好な結晶性と低い抵抗率とを有する N 型結晶及び P 型結晶を製造 (成長) することは困

難である。また、このような結晶を応用した発光ダイオード素子等の化合物半導体発光素子についても十分な特性が得られるものを製造できなかったのが現状である。

【0007】本発明は、上記の課題を解決するものであり、格子欠陥がない良好な結晶が得られる化合物半導体の成長方法、特に低抵抗の良好なP型結晶が得られる化合物半導体の成長方法を提供することを目的とする。

【0008】また、本発明の他の目的は、電気的及び光学的特性が良好な化合物半導体発光素子及びその製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の化合物半導体の成長方法は、成長装置内で $Ga_{1-x}Al_xN$ 層( $0 \leq x \leq 1$ )を成長させる際に、該 $Ga_{1-x}Al_xN$ 層に、原子半径がGa及びAlよりも大きいIII族元素を $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $7 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ までの濃度範囲だけ添加する工程を含んでおり、そのことにより上記目的が達成される。

【0010】また、本発明の化合物半導体の成長方法は、成長装置内で $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ 層( $0 \leq x, y \leq 1$ )を成長させる際に、該 $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ 層に、原子半径がNよりも大きいV族元素を $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ までの濃度範囲だけ添加する工程を含んでおり、そのことにより上記目的が達成される。

【0011】前記のいずれの化合物半導体を成長する際にも、ドナー不純物を同時にドーピングするとN型半導体が得られ、アクセプター不純物を同時にドーピングするとP型半導体が得られる。

【0012】また、本発明の化合物半導体発光素子の製造方法は、原子半径がNよりも大きいV族元素を $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ までの濃度範囲だけ添加して、成長装置内で $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ 層( $0 \leq x, y \leq 1$ )を成長させる工程と、該 $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ 層を利用してPN接合を形成する工程とを含んでおり、そのことにより上記目的が達成される。

【0013】また、前記の製造方法を利用して得られる化合物半導体発光素子によっても、上記目的が達成される。

【0014】前記の製造方法は、好ましくは、 $In_xGa_y$ \*

III族元素

共有結合半径(オングクトローム)

III族元素	共有結合半径(オングクトローム)
B	0.88
Al	1.26
Ga	1.26
In	1.44

【0021】初めに、アンドープ結晶を製造(成長)する場合について説明する。

\*  $a, A_{1-x-y}N$ 層を成長させる際に、ドナー不純物を同時にドーピングする工程及び/又はアクセプター不純物を同時にドーピングする工程を含む。

【0015】

【作用】上記のように、 $Ga_{1-x}Al_xN$ 層( $0 \leq x \leq 1$ )の結晶を形成する際に、Ga及びAlよりも原子半径の大きいIII族元素、例えばInを添加すると、又は、 $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ 層( $0 \leq x, y \leq 1$ )の結晶を形成する際に、Nよりも原子半径の大きいV族元素、例えばP、As、Sbを添加すると、成長する結晶に圧縮性歪が与えられる。これにより、窒素空孔に起因する結晶中の拡張性歪を緩和することができる。その結果、格子欠陥(点欠陥)の少ない結晶性の良好な化合物半導体を得られる。

【0016】また、上記の工程において、さらにアクセプター不純物を添加すれば、アクセプター不純物は容易にIII族格子位置に入り、活性化されるため、低抵抗の良好なP型結晶が得られる。

【0017】このようにして得られた結晶からなるPN接合は、電気的及び光学的特性が良好である。このPN接合を利用すれば、紫外から青色にかけての発光ダイオード(LED)及び半導体レーザ(LD)等の発光素子が実現できる。

【0018】

【実施例1】 $Ga_{1-x}Al_xN$ 層( $0 \leq x \leq 1$ )を気相成長させるために、MOCVD(有機金属気相成長法)装置を使用し、Gaの材料ガスとしてTMG(トリメチルガリウム)を、Alの材料ガスとしてTMA(トリメチルアルミニウム)を、Nの材料として $NH_3$ (アンモニア)又は $N_2$ (窒素ガス)をそれぞれ使用した。

【0019】また、 $Ga_{1-x}Al_xN$ 層に添加される元素として、Ga及びAlよりも原子半径の大きいIII族元素を用いた。下記表1にIII族元素の共有結合半径を示す。本実施例1では、表1に示したIII族元素の共有結合半径をもとにInを選択し、Inの材料ガスとしてTMI(トリメチルインジウム)を使用した。

【0020】

【表1】

【0022】MOCVD装置内でGaAs基板上にTMG、TMA及びNH<sub>3</sub>を供給し、同時にTMIを供給し、Inの濃度範囲が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ になるGa<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N層(x=0.50)を成長した。

【0023】図1に、得られた結晶中の自由電子濃度と、In濃度との関係を示す。図1から明らかなように、In濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ までの範囲で自由電子濃度が減少している。そして、In濃度が $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ のときに自由電子濃度は $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ となり最小値を示した。この結果は、Inを添加しない場合の自由電子濃度が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上であったことを考えると、窒素空孔に起因する残留ドナー濃度が1000分の1以下に減少したことを意味している。すなわち格子欠陥の少ない良好なGa<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N層(x=0.50)の結晶が得られたことを示している。

【0024】同様の条件でGaN層及びAlN層を成長させたところ、それぞれ自由電子の濃度が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ から $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ まで低減できた。従って、全ての組成比( $0 \leq x \leq 1$ )のGa<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N層について、Inの添加による効果があるといえる。

【0025】次に、N型結晶を製造する場合について説明する。

【0026】上記と同様の条件でInを添加しながらGa<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N層を成長させる際に、ドナー不純物としてSiH<sub>4</sub>ガスを、Siの濃度が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度となるようにドーピングしたところ、 $2000 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ の移動度を有するN型結晶(N型伝導型結晶)が得られ、Inを添加しないで得られたN型結晶に比べて移動度が大幅に改善された。

【0027】次に、P型結晶(P型伝導型結晶)を製造する場合について説明する。

【0028】MOCVD装置内でGaAs基板上にTMG及びNH<sub>3</sub>を供給し、同時にInの濃度範囲が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ になるようにTMIを供給し、この時さらに、アクセプター不純物としてDMZn(ジメチル亜鉛)をドーピングした。

【0029】図2に、得られたP型結晶中の活性化した\*

V族元素 共有結合半径(オングストローム)

V族元素	共有結合半径(オングストローム)
N	0.70
P	1.10
As	1.18
Sb	1.36
Bi	-

【0036】初めに、アンドープ結晶を製造する場合について説明する。

\*アクセプター濃度と、In濃度との関係を示す。図2からわかるように、In濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $7 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ までの範囲で活性化したアクセプター濃度が増加している。そして、In濃度が $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ の時に活性化したアクセプター濃度は $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ と最大値を示した。このIn濃度を有するGaN層の抵抗率は5Ωm、移動度は $80 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ であり、同様の条件でInを添加せずに得られた結晶に比べて大幅に低抵抗化が実現できた。

【0030】これは原子半径の大きいIII族元素のInを添加することにより窒素空孔に起因する格子歪を緩和し、II族元素のアクセプター不純物がIII族元素の格子位置に入り易く、かつ活性化されたためと考えられる。

【0031】また、アクセプター不純物としてZn以外に、Mg、Be等の他のII族元素を用いてもよく、同様の条件でGaN層を成長させたところ低抵抗のP型結晶が得られた。

【0032】また、AlN層及びGa<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N層(x=0.50)を同様の条件で成長させた場合も、アクセプター不純物及びInの添加によって良好なP型結晶が得られた。従って、全ての組成比( $0 \leq x \leq 1$ )のGa<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N層について、Inの添加による効果があるといえる。

【0033】[実施例2] 本実施例2では、Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N層( $0 \leq x \leq 1$ )を気相成長させるために、MOMBE(有機金属分子線エピタキシー法)装置を使用し、Gaの材料ガスとしてTMGを、Alの材料ガスとしてTMAを、Nの材料としてNH<sub>3</sub>又はN<sub>2</sub>を使用した。

【0034】また、Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N層に添加される元素として、Nよりも原子半径の大きいV族元素を用いた。下記表2にV族元素の共有結合半径を示す。本実施例2では、表2に示したV族元素の共有結合半径をもとにP、As、及びSbを選択し、材料ガスとして、それぞれPH<sub>3</sub>、AsH<sub>3</sub>、及びSbを使用した。

【0035】

[表2]

【0037】MOMBE装置内でGaAs基板上に、成長温度600℃で、TMG、TMA及びNH<sub>3</sub>を供給してG

$\text{Al}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 層を ( $x=0.30$ ) 成長し、この結晶中のV族元素 (P、As又はSb) の濃度範囲が  $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  から  $1 \times 10^{23} \text{cm}^{-3}$  になるように、 $\text{PH}_3$ 、 $\text{AsH}_3$ 、又はSbを供給した。

【0038】図3に得られた結晶中の自由電子濃度と、P、As及びSb濃度との関係を示す。図3から明らかなように、P、As及びSb濃度が  $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  から  $1 \times 10^{23} \text{cm}^{-3}$  までの範囲で、自由電子濃度が減少している。そして、Pの場合は濃度が  $4 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$  のときに自由電子濃度は  $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  となり最小値を示した。この結果は、Nよりも原子半径の大きいV族元素を添加しない場合の自由電子濃度が  $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  以上であったことを考えると、窒素空孔に起因する残留ドナー濃度が1000分の1以下に減少したことを意味している。すなわち、格子欠陥の少ない良好な  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  層 ( $x=0.30$ ) の結晶が得られたことを示している。

【0039】同様の条件で  $\text{Ga}_x\text{N}$  層及び  $\text{Al}_x\text{N}$  層を成長させたところ、P、As及びSb濃度が  $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  から  $1 \times 10^{23} \text{cm}^{-3}$  までの範囲で、それぞれ自由電子濃度が低減できた。従って、全ての組成比 ( $0 \leq x \leq 1$ ) の  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  層について、Nよりも原子半径の大きいV族元素の添加による効果があるといえる。

【0040】次に、N型結晶を製造する場合について説明する。

【0041】上記と同様の条件でNよりも原子半径の大きいV族元素を添加しながら  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  層を成長させる際に、ドナー不純物として  $\text{SiH}_4$  ガスを、Siの濃度が  $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  程度となるようにドーピングしたところ、 $2000 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{S}$  の移動度を有するN型結晶が得られ、Nよりも原子半径の大きいV族元素を添加しない得られたN型結晶に比べて移動度が大幅に改善された。

【0042】次に、P型結晶を製造する場合について説明する。

【0043】MOMBE装置内で  $\text{GaAs}$  基板上に、TMG、TMA及び  $\text{NH}_3$  を供給して  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  層 ( $x=0.30$ ) を成長し、同時にこの  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  層中のP、As又はSbの濃度範囲が  $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  から  $1 \times 10^{23} \text{cm}^{-3}$  になるように、 $\text{PH}_3$ 、 $\text{AsH}_3$ 、又はSb固体をそれぞれ供給した。この時さらに、アクセプター不純物としてZnをドーピングした。

【0044】図4に、得られた結晶中の活性化したアクセプター濃度と、P、As及びSb濃度との関係を示す。図4からわかるように、P、As及びSb濃度が  $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  から  $1 \times 10^{23} \text{cm}^{-3}$  までの範囲で、活性化したアクセプター濃度が増加している。そして、Pの場合は濃度が  $1 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$  の時に活性化したアクセプター濃度が  $1.1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  と最大値を示した。このP濃度を有する  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  層の抵抗率は  $5 \Omega\text{m}$ 、移動度は  $80 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{S}$  であり、同様の条件でNよりも原子半

径の大きいV族元素を添加せずに得られた結晶に比べ、大幅に低抵抗化を実現できた。

【0045】これはNよりも原子半径の大きいV族元素を添加することにより窒素空孔に起因する格子歪を緩和し、II族元素のアクセプター不純物がIII族元素の格子位置に入り易く、かつ活性化され易くなったためと考えられる。

【0046】また、アクセプター不純物としてZn以外にMg、Be等の他のII族元素を利用して、同様の条件で  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  層を成長させた場合も、P、As又はSbを添加することにより低抵抗のP型結晶が得られた。

【0047】また、 $\text{Al}_x\text{N}$  層及び  $\text{Ga}_x\text{N}$  層を同様の条件で成長させた場合も、アクセプター不純物、及びP、As又はSbの添加によって良好なP型結晶が得られた。従って、全ての組成比 ( $0 \leq x \leq 1$ ) の  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  層について、Nよりも原子半径の大きいV族元素の添加による効果があるといえる。

【0048】また、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_{1-x-y}\text{N}$  層 ( $0 \leq x, y \leq 1$ ) を、Nよりも原子半径の大きいV族元素を添加して、同様の条件で成長させたところ、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  層 ( $0 \leq x \leq 1$ ) の場合よりもさらに良好な結晶が得られた。すなわち、本実施例2における結果は、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  層 ( $0 \leq x \leq 1$ ) を  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{Al}_{1-x-y}\text{N}$  層 ( $0 \leq x, y \leq 1$ ) に置き換えることにより、さらに改善されるものである。

【0049】以上の実施例1、2ではMOCVD装置又はMOMBE装置を利用したが、MBE (分子線エピタキシー法) 装置等の他の装置でもよい。Ga、Al及びNの材料、Ga及びAlよりも原子半径の大きいIII族元素の材料、及びNよりも原子半径の大きいV族元素の材料も、本実施例以外の他の化合物を用いてもよい。基板についても、GaAs基板以外にSi、InP、GaP等の他の半導体基板及びサファイヤ基板を用いても効果があることは言うまでもない。

【0050】[実施例3] 実施例2によって得られる化合物半導体を利用して、図5(a)~(b)に示す半導体レーザ素子を製造した。以下にその製造方法を説明する。

【0051】まず、MOMBE装置内でN型GaAs基板301を、温度600℃まで加熱し、TMG、 $\text{N}_2$ 、 $\text{SiH}_4$  及び  $\text{PH}_3$  を供給して、N型GaAsからなるバッファ層302をその厚さが0.2  $\mu\text{m}$  となるように成長させる。ここで、バッファ層302は2種以上の半導体層による超格子でもよい。

【0052】次に、図5(a)に示すように、TMG、 $\text{N}_2$ 、 $\text{SiH}_4$  及び  $\text{PH}_3$  を供給したままでさらにTMAの供給を開始し、N型  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  層 ( $x=0.30$ ) をその厚さが1  $\mu\text{m}$  となるように成長させて、N型クラッド層303を形成する。

【0053】次に、TMG、 $\text{N}_2$  及び  $\text{PH}_3$  を供給したま

まで、TMA及びSiH<sub>4</sub>の供給を停止し、GaN層をその厚さが0.1μmとなるように成長させて、活性層304を形成する。ここで該活性層304は、同時にTMAを供給して得られるGa<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N層であっても、SiH<sub>4</sub>、DEZn等のドーパントを供給して得られる結晶であってもよい。

【0054】次に、TMG、N<sub>2</sub>及びPH<sub>3</sub>を供給したままで、さらにTMA及びDEZnの供給を開始し、P型Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N層(x=0.30)をその厚さが1μmとなるように成長させて、P型クラッド層305を形成する。

【0055】次に、図5(b)に示すように、TMG、N<sub>2</sub>、PH<sub>3</sub>及びDEZnを供給したままでTMAの供給を停止して、P型GaN層をその厚さが0.5μmとなるように成長させて、P型コンタクト層306を形成する。

【0056】続いて、P型電極310及びN型電極311を積層させ、これにより図5(c)に示す半導体レーザ素子を作製する。ここで、PH<sub>3</sub>は全ての層の成長中においてその濃度が1×10<sup>22</sup>cm<sup>-3</sup>程度になるように供給した。

【0057】本実施例では、全面電極型の半導体レーザ素子を例にとって説明しているが、同様の製造方法を利用してストライプ構造をもつ半導体レーザ素子を作製することも可能である。また、2回以上の成長を用いて導波路を作製することも可能である。

【0058】また、Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N層の組成比xを適宜に変更できることは言うまでもなく、導電型は全て逆でもよい。また、Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N層の成長時に同時にInの材料ガスを供給して、In<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>Al<sub>1-x-y</sub>N層(0≤x,y≤1)として成長させてもよい。

【0059】さらに、クラッド層303及び305のGa<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N層又はIn<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>Al<sub>1-x-y</sub>N層の組成比であるx又はy及びyは積層方向に沿って変化していてもよく、SCH構造やGDI-N-SCH構造も可能である。また、活性層304についても量子井戸構造及び多重量子井戸構造でもよい。

【0060】本実施例の製造方法により製造された半導体レーザは室温で連続発振が得られ、ピーク波長は370nm付近であった。光出力は3mWであったが、紫外40

【0061】また、同様の製造方法で、活性層304の

厚さが1μm程度となるようにしたところ、ピーク波長367nmで発光し、LED(発光ダイオード)として使用可能な発光素子が得られた。

#### 【0062】

【発明の効果】本発明の化合物半導体の成長方法によれば、原子半径がGa及びAlよりも大きいIII族元素を添加してGa<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N層(0≤x≤1)を、又は、原子半径がNよりも大きいV族元素を添加してIn<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>Al<sub>1-x-y</sub>N層(0≤x,y≤1)を成長させるので、点欠陥がなく結晶性が良好な、かつ抵抗率の低い化合物半導体を製造することができる。

【0063】また、特に請求項2及び請求項5記載の化合物半導体の成長方法によれば、良好なPN接合を実現できるN型結晶を得ることができる。

【0064】また、特に請求項3及び請求項6記載の化合物半導体の成長方法によれば、良好なPN接合を実現できるP型結晶を得ることができる。

【0065】また、特に請求項7～請求項9記載の化合物半導体発光素子の製造方法によれば、電気的特性及び光学的特性が良好な化合物半導体発光素子を実現できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N層(x=0.50)中のIn濃度と自由電子濃度との関係を示すグラフ。

【図2】アクセプター不純物を添加したGaN層中のIn濃度と活性化したアクセプター濃度との関係を示すグラフ。

【図3】In<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>Al<sub>1-x-y</sub>N層(x=0.30)中のP、As及びSb濃度と自由電子濃度との関係を示すグラフ。

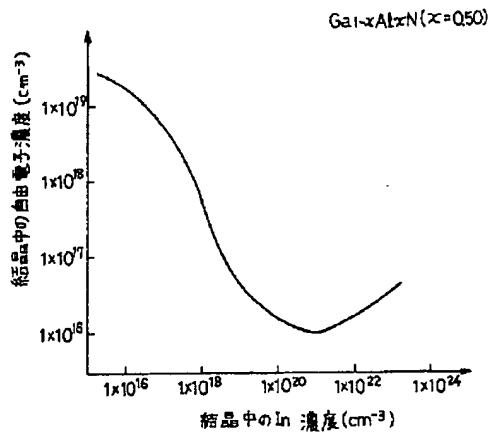
【図4】アクセプター不純物を添加したIn<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>Al<sub>1-x-y</sub>N層(x=0.30)中のP、As及びSb濃度と活性化したアクセプター濃度との関係を示すグラフ。

【図5】本発明の方法によって製造される化合物半導体レーザ素子の断面図。

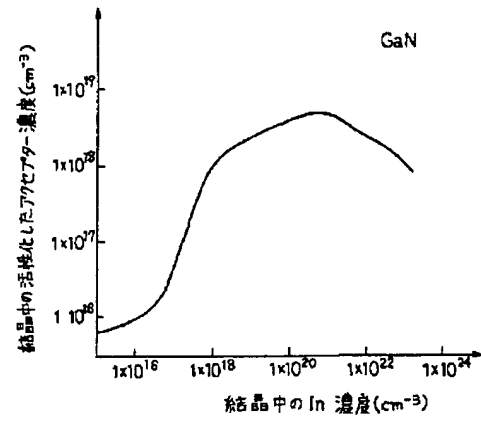
#### 【符号の説明】

- 301 GaAs基板
- 302 バッファ層
- 303 クラッド層
- 304 活性層
- 305 クラッド層
- 306 コンタクト層
- 310, 311 電極

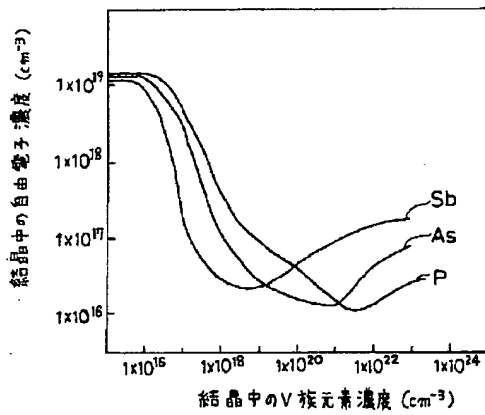
【図1】



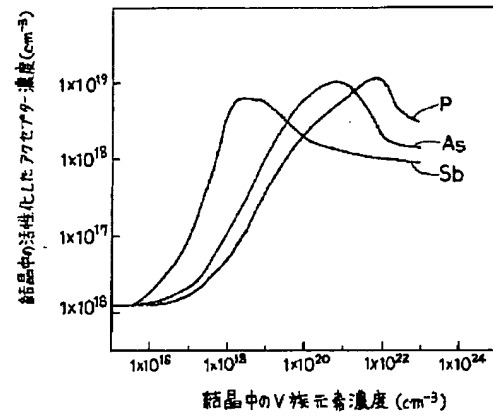
【図2】



【図3】

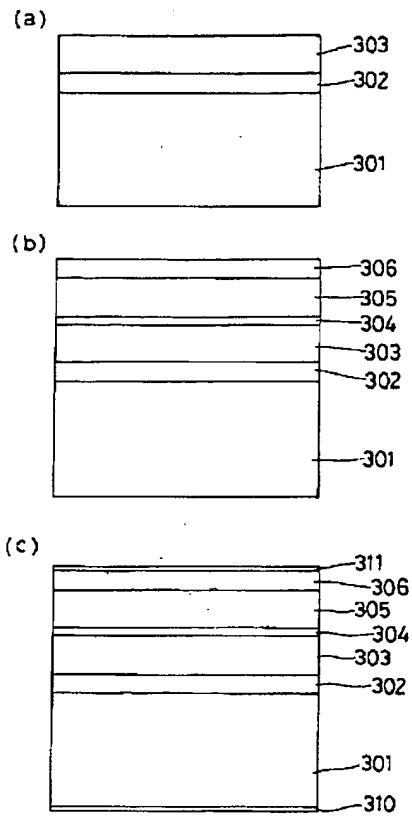


【図4】





【図5】




---

フロントページの続き

(72)発明者 兼岩 進治  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(72)発明者 近藤 雅文  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(72)発明者 幡 俊雄  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(72)発明者 大林 健  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内